Einige Derivate des Benzoparathiazins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

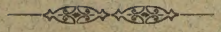
der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt

von

Gustav Graff
aus Osnabrück.



Tübingen.
Buchdruckerei von G. Schnürlen.
1897.

Einige Derivate des Benzoparathiazins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt

von

Gustav Graff
aus Osnabrück.

Tübingen.
Buchdruckerei von G. Schnürlen.
1897.

Von der Fakultät angenommen den 15. November 1897.

Seinem lieben Vater

in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde in dem von Herrn Professor Dr. Freiherrn v. Pechmann geleiteten chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen auf Anregung des Herrn Dr. Oscar Unger ausgeführt.

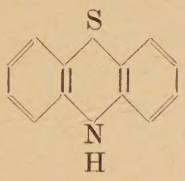
Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Professor Dr. Freiherrn v. Pechmann, für das mir stets bezeugte Wohlwollen meinen verbindlichen Dank auszusprechen.

Ebenso sage ich auch Herrn Dr. Unger für die vielseitige Unterstützung, die er mir im Laufe dieser Arbeit gewährte, besten Dank.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

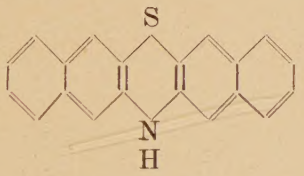
https://archive.org/details/IA41552309_0106

Über die Bildungsverhältnisse von Sechringen, die Schwefel und Stickstoff als Ringglieder enthalten, liegen bis jetzt nur wenig Untersuchungen vor. Von Parathiazin sind nur zwei compliciertere Derivate bekannt, das Thiodiphenylamin oder Phenthiazin:



und

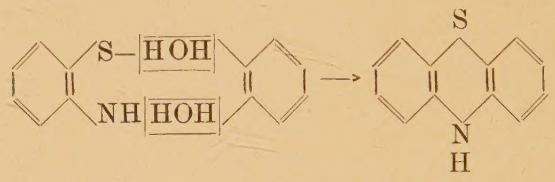
das Thiodinaphtylamin:



Namentlich das Erstere ist als Muttersubstanz der Lauth'schen Farbstoffe und des Methylenblau's von Bernthsen[1]) genau studiert und auch synthetisch gewonnen worden. Bernthsen stellte dasselbe dar: 1) Durch Schmelzen von Diphenyl mit Schwefel

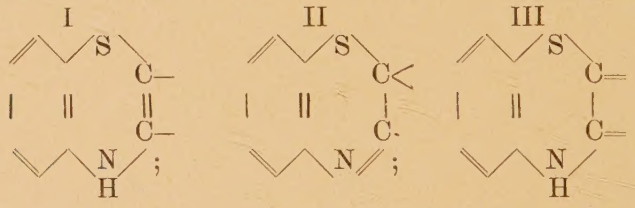
1) Ann. 230.73; 251.1.

2) Durch Condensation von o-Aminothiophenol mit Brenzkatechin bei 220°



Meine Aufgabe war es nun, auf ähnlichen Wegen zu Derivaten des Monobenzoparathiazins zu gelangen.

In diesem Ringsystem sind von vornherein drei Bindungsverhältnisse möglich:



„secundäres“ [1]) Benzoparathiazin; „tertiäres“ [1]) Benzoparathiazin; Dihydrobenzoparathiazin.

Zur Darstellung von Derivaten dieser Ringe erschienen folgende Methoden durchführbar:

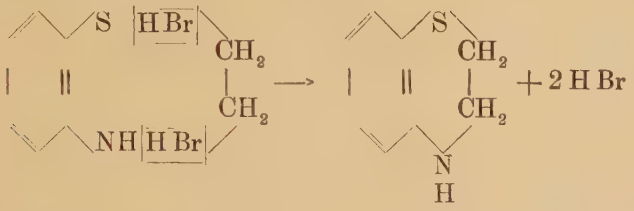
1) Kochen von Äthylanilin mit Schwefel.
2) Condensation von Äthylenbromid mit Aminothiophenol.
3) Condensation von Äthylenchlorhydrin mit Aminothiophenol.
4) Condensation von α-bromierten Säuren mit Aminothiophenol.
5) Condensation von α-bromierten Ketonen mit Aminothiophenol.
6) Condensation von α-bromierten Säurebromiden mit Aminothiophenol.

---

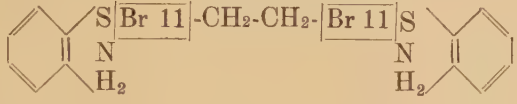
1) Die Bezeichnungen „secundär“ und „tertiär“ sind von der Funktion des Ringstickstoffs abgeleitet und sollen bis zur Schaffung einer exakten Nomenklatur vorläufig vorgeschlagen worden.

Von diesen Methoden erwies sich 1 bald als völlig unbrauchbar.

2) Die Versuche, aus Aminothiophenol und Äthylenbromid gemäss der Gleichung

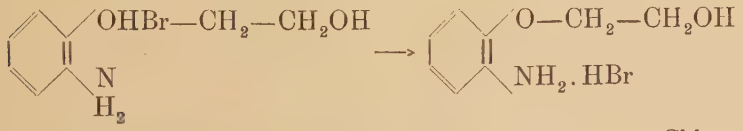


Dihydrobenzoparathiazin zu gewinnen, scheiterten an der grossen Reaktionsfähigkeit der Sulfhydrilgruppe mit aliphatisch gebundenem Halogen; es traten sofort zwei Moleküle Aminothiophenol mit einem Molekül Äthylenbromid in Reaktion und es entstand der äussere Äthylenäther des Aminothiophenols:



Dieser Körper konnte wenigstens bei allen Versuchen isoliert werden, wo überhaupt ein einheitliches Reaktionsprodukt zu fassen war.

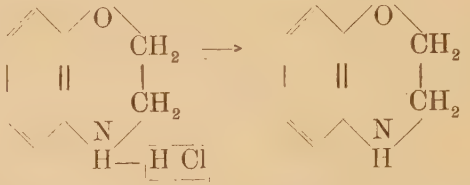
3) Deshalb verwandte ich bei weiteren zahlreichen Versuchen Äthylenchlorhydrin, das bereits von Knorr [1]) zur Synthese des Phenmorpholins mit Erfolg benutzt wurde. Knorr erhitzte o-Aminophenol mit Äthylenchlorhydrin auf 110°—120° und erhielt so o-Oxäthylaminothiophenol



Dies wurde dann durch rauchende Salzsäure in Chlor-

1) Berichte XXII. 2095.

äthyl-aminophenol übergeführt und letzteres durch Kochen mit Natronlauge condensiert:



Es gelang mir indess nicht, auf diesem oder ähnlichem Wege eine analoge Reaktion zu verwirklichen. Vielmehr bildete sich ein compliciertes Gemenge, aus dem man mit Hilfe von salpetriger Säure wohl ca. $10^0/_0$ secundäre Basen abscheiden konnte; aber auch die aus dem Nitroprodukt gewonnene Substanz erwies sich als nicht einheitlich. Die Kostbarkeit des Ausgangsmaterials zwang mich daher, meine Versuche in dieser Richtung abzubrechen.

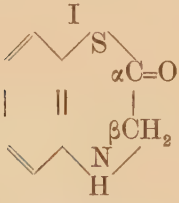
4) Ungleich glücklicher war ich bei der Anwendung von α-bromierten Säuren und Ketonen.

Von α-bromierten Säuren wurden α-Bromessigsäure, α-Brompropionsäure, α-Brombuttersäure und Phenylbromessigsäure mit Aminothiophenol in Reaktion gebracht.

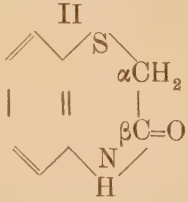
Mit diesen verläuft die Reaktion — wenn ich Bromessigsäure als Repräsentanten wähle — nach der Gleichung:

$$C_6H_7NS + C_2H_3O_2Br = HBr + H_2O + C_8H_7NOS$$

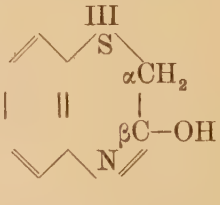
Für den Körper C_8H_7NOS kann nicht wohl eine andere Konstitutionsformel als die eines Sechsringes gefunden werden. Der letztere kann aber drei Bilder entsprechen:



α-Ketodihydrobenzoparathiazin;



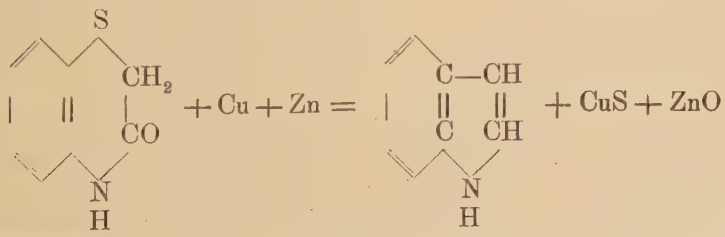
β-Ketodihydrobenzoparathiazin;



Tertiäres β-Oxybenzoparathiazin.

Die Entscheidung zwischen der ersten Formel einerseits und der zweiten und dritten Formel andererseits ist leicht zu treffen. Salpetrige Säure liefert nämlich mit der vorliegenden Verbindung einen kuppelfähigen Diazokörper, dessen Bildung bei der zweiten und dritten Formel durch Aufspaltung des Lactam- resp. Lactimringes erklärt werden kann, während bei der ersten Formel, einem Derivat des Methylanilins eine solche Deutung nicht zulässig ist.

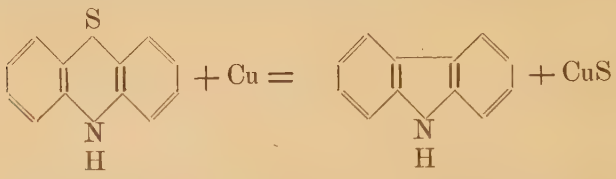
Zwischen der zweiten und der dritten Formel kann nach allen Erfahrungen, die über lactamartige resp. säureamidartige Körper vorliegen, eine Entscheidung nicht so leicht gefällt werden[1]); um so weniger als die Verbindung gegen alle organischen Reagentien äusserst stabil ist. So wirkt z. B. Jodmethyl und Essigsäureanhydrid unter keinen Bedingungen ein, während man doch Methyl und Acetylderivate erwarten sollte. Dieses Verhalten erinnert an die von L. Duparc[2]) an Ketodihydrobenzoxagin gemachten Erfahrungen; auch hier gelang es nicht, ein Methyl- oder Acetylderivat zu erhalten. Bemerkenswert ist, dass auch Diazomethan in ätherischer Lösung nicht auf Ketodihydrobenzoparathiazin einwirkt. Diese Beobachtungen schienen gegen die Anwesenheit einer OH-Gruppe zu sprechen und veranlassten mich, der Formel II den Vorzug zu geben. — Destilliert man Ketodihydrobenzoparathiazin über Kupferzinkstaub, so entsteht in nachweisbarer Menge Indol, gemäss folgender Gleichung:



1) Im Folgenden ist stets die Formel II gewählt worden.

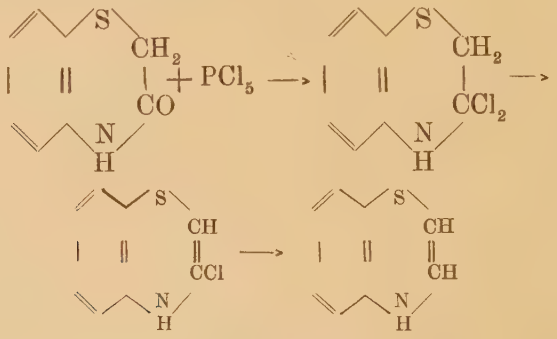
2) Ber. 20. 1942.

eine Reaktion, die in der von Goske[1]) aufgefundenen Bildung von Carbazol aus Thiodiphenylamin ein Analogon hat.



Gegen Reduktionsmittel ist das Ketodihydobenzoparathiazin beständig.

Ich versuchte deshalb, auf dem schon von Baeyer beim α-Oxychinolin eingeschlagenen Umweg über das Chlorid zum sauerstofffreien Benzoparathiazin zu gelangen:



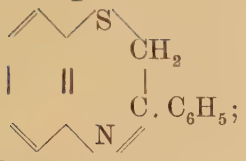
Trotz mannigfacher Variation der Versuchsbedingungen konnte ich jedoch das Chlorbenzoparathiazin nicht gewinnen, da alle Phosphorchloride auf die Ketoverbindung unter Bildung complicierter blauvioletter Farbstoffe einwirken.

5) Von α-Halogenketonen wurden in den Kreis der Untersuchung eingezogen: Phenacylbromid, Bromdesoxybenzoïn und α-Chloracetessigester.

o-Aminothiophenol reagiert mit diesen Ketonen sehr heftig unter Bildung gelb gefärbter, nicht basischer Produkte, deren Zusammensetzung darauf hinweist, dass sie Derivate des tertiären Benzoparathiazins sind und folgende Formeln besitzen:

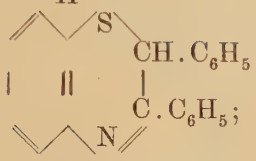
1) Ber. 20. 233.

I



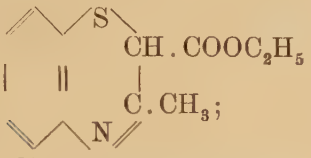
Tertiäres β-Phenyl-benzoparathiazin.

II



Tertiäres αβ-Diphenyl-benzoparathiazin.

III



β-Methylbenzoparathiazin-α-carbonsäureaethylester.

Die Formeln I und II konnten freilich nicht direkt bewiesen werden; jedoch stimmt das passive Verhalten der entsprechenden Verbindungen gegen salpetrige Säure, Benzoylchlorid, Jodmethyl und Essigsäureanhydrid recht wohl mit der angenommenen Constitution überein.

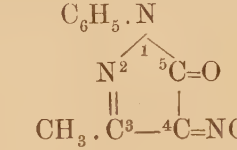
Das aus Chloracetessigester und Aminothiophenol gewonnene Produkt ist äusserst zersetzlich. Dieses Verhalten ist vielleicht auf den Einfluss der Carboxäthylgruppe in α-Stellung zurückzuführen. So zersetzt sich häufig schon die benzolische Lösung beim Stehen, während dies beim Erhitzen der Lösung zum Sieden meist sofort eintritt.

Concentrierte Salzsäure spaltet beim Aufkochen unter Lösung, ebenso beim Erhitzen im Einschmelzrohr.

Aus der mit concentrierter Salzsäure gekochten Lösung scheidet Natriumnitrit das bekannte Phenylendiazosulfid ab, ein Zeichen, dass Aminothiophenol zurückgebildet worden ist.

Phenylhydrazin spaltet ebenfalls beim Erhitzen auf dem Wasserbad in Aminothiophenol und einen schwefelfreien, rotgelben, schön krystallisierenden Körper vom Schmp. 157°, und der Zusammensetzung $C_{10}H_9N_3O_2$, der sich als identisch erwies

mit dem von Schönbrodt[1]) aus Phenylhydrazin und Chloracetessigester gewonnenem (1)Phenyl(3)methyl(4)isonitroso(5)pyrazolon, dem nach Knorr[2]) folgende Constitution zukommt:



Also war auch hier Spaltung in die Conponenten eingetreten. — Eine interessante Umwandlung erleidet schliesslich β-Methylbenzoparathiazin-α-carbonsaureaethylester beim Kochen mit concentrierter Kalilauge. Es scheidet sich hierbei ein schwerlösliches Kalisalz ab, das einer Säure von Schmp. 159° angehört. Die Analyse der letzteren führt zu der empirischen Formel C_2H_2O, die jedoch mindestens vervierfacht werden muss und wahrscheinlich identisch ist mit Isodehydracetsäure, der ebenfalls die Formel $C_8H_8O_4$ zukommt, und für die der Schmelzpunkt 155° angegeben wird.[3]) Leider fehlte zur näheren Prüfung dieser Annahme sowohl Material wie Zeit. Es wurde jedoch festgestellt, dass dieser Körper durch gleiche Einwirkung von Kali auf Chloracetessigester nicht erhalten werden kann.

6) Was endlich die Einwirkung von α-bromierten Säurebromiden auf o-Aminothiophenol betrifft, so gelang es blos in einem Falle, bei dem Bromacetylbromid, ein Condensationsprodukt zu fassen. Dasselbe besitzt die Formel $C_{14}H_{12}N_2S_2$, die darauf deutet, dass zwei Moleküle Aminothiophenol nur mit einem Molekül Bromacetylbromid in Reaktion getreten sind.

Der erhaltene Körper ist diazotierbar, also noch eine primäre Base.

Bei der Oxydation entsteht Methenylaminothiophenol, das wohl aus primär gebildeter Benzothiazolcarbonsäure, die ja

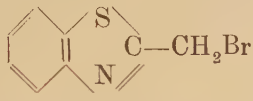
1) Ann. 253. 186.
2) Ann. 238. 185.
3) Beilstein.

schon beim Kochen mit Wasser zerfällt [1]), entstanden ist. Dadurch ist nachgewiesen, dass die Verbindung einen Fünfring enthält, also wohl nachstehende Constitution besitzt:

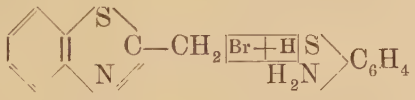
Die Spaltung bei der Oxydation erfolgt dann, wie es durch die punktierte Linie marquiert ist.

Die Condensation mit Aminothiophenol verläuft demnach in zwei Phasen.

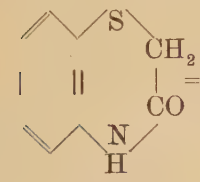
Zuerst wird ein bromiertes μ-Methylbenzothiazol gebildet [2]):



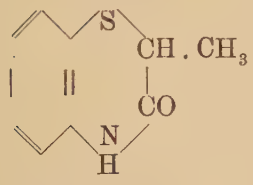
sodann tritt die Sulfhydrylgruppe eines zweiten Molekül Aminothiophenol mit dem Brom der Seitenkette in Reaktion:



Ich stelle die Formeln der in dieser Arbeit neu gewonnenen Verbindungen hier zusammen:



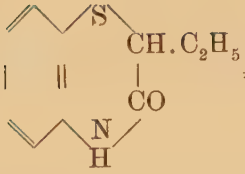
= Ketodihydrobenzoparathiazin. Schmp. 179°.



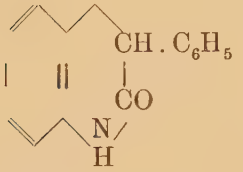
= α-Methylketodihydrobenzoparathiazin. Schmp. 128°.

1) Hofmann, Ber. XX, 2257.

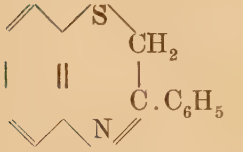
2) Hofmann, Ber.



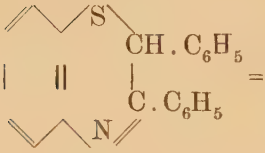
= α-Äthylketodihydrobenzoparathiazin. Schmp. 105°.



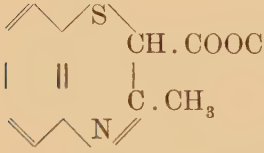
= α-Phenylketodihydrobenzoparathiazin. Schmp. 204°.



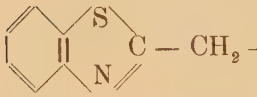
= Tertiäres β-Phenylbenzoparathiazin. Schmp. 233°.



= Tertiäres α-β-Diphenylketodihydrobenzoparathiazin. Schmp. 233°.

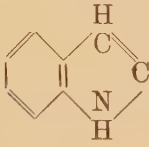


= Tertiärer β-Methylbenzoparathiazin-α-carbonsaureaethylester. Schmp. 145°.

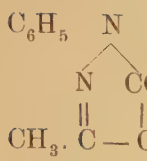


= o-Aminophenylthiomethylbenzothiazol. Schmp. 88°—89°.

Als Umwandlungsprodukte wurden isoliert:

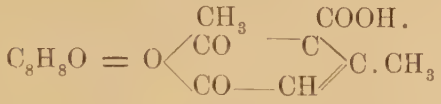


= Indol. Schmp. 52°.



= Isonitrosomethylphenylpyrazolon.
Schmp. 157°.

Ferner ein Körper der empirischen Formel C_2H_2O, vom Schmp. 159°, wahrscheinlich Isodehydracetsäure



Experimenteller Teil.

Erster Abschnitt.

Darstellung von o-Aminothiophenol.

Das o-Aminothiophenol wurde durch Erhitzen von Benzenylamidothiophenol mit alkoholischem Kali auf 180° gewonnen. Für die Darstellung des Benzenylamidothiophenols leistete mir die Vorschrift des Patents D. R. P. Nr. 51172 der Elberfelder Farbenfabriken gute Dienste.[1])

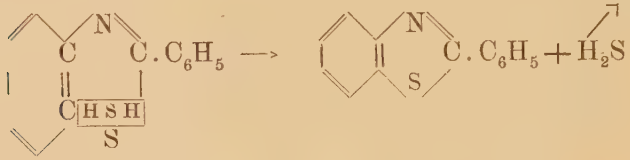
Das hierzu erforderliche Benzalanilin $C_6H_5—CH=N—C_6H_5$ wurde nach folgendem Verfahren mühelos und in guter Ausbeute gewonnen. 530 Gramm Benzaldehyd und 480 Gramm Anilin — letzteres in geringem Überschuss — wurden gemengt und die durch starke Erwärmung sich zeigende Reaktion durch zweistündiges Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende geführt. Der Vorgang verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_5COH + H_2NC_6H_5 = C_6H_5.CH = N.C_6H_5 + H_2O$$

Es bildet sich demnach Benzylidenanilin und Wasser.

1) Friedländer II. 302.

Nach mehrstündigem Stehen auf Eis war das Reaktionsgemisch erstarrt. Ich goss das überstehende Wasser ab, schmolz den Rückstand und mischte ihn mit 600 ccm Spiritus. Nach völligem Erkalten wird der erhaltene, fast farblose Krystallkuchen scharf abgepresst und auf Thon getrocknet. Die Ausbeute betrug 85—90% der Theorie. Das so erhaltene Benzalanilin wurde nun mit ca. ein Drittel seines Gewichtes Schwefel aus grossen Glasretorten destilliert; hierbei vollzieht sich die Reaktion:

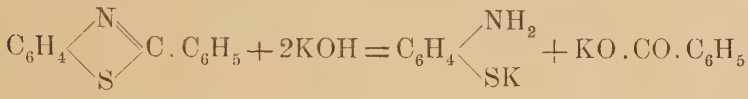


Es zeigte sich, dass man bei Anwendung kleinerer Mengen wesentlich bessere Ausbeuten erhielt. So wurden aus 50 Gramm Benzalanilin 40 Gramm Destillat, d. h. 80% Ausbeute erzielt, während bei Anwendung von 150 Gramm die Ausbeute auf 66% sank.

Das Destillat wird noch warm mit dem gleichen Volumen heissem Alkohol versetzt und zur Krystallisation auf Eis gestellt. Das gemäss obiger Gleichung nach dem Erkalten abgeschiedene, noch schwach gelblich gefärbte Benzenyl-o-amidothiophenol oder Benzenylamidophenylmercaptan schmolz sofort bei 113°. Es löste sich nunmehr weit schwieriger in Alkohol als das Rohprodukt. Es wurde auch versucht, die Destillation aus kupfernen Gefässen vorzunehmen, da die Glasretorten in Folge des hohen Erhitzens einerseits dem Zerspringen sehr ausgesetzt sind und andererseits sehr schwierig wieder zu reinigen sind. Hierdurch wurde jedoch nicht nur das kupferne Destillationsgefäss sehr stark angegriffen, sondern auch die Ausbeute sehr verschlechtert und ein unreines Produkt erhalten.

Zur Verseifung der Benzenylverbindung bediente ich mich des von Jacobson[1]) ausgearbeiteten Verfahrens.

Das Benzenylamidothiophenol wurde in Mengen von je 5 Gramm mit 10 Gramm Ätzkali und 20 Gramm Alkohol in Bombenröhren eingeschmolzen und drei Stunden auf ca. 200° erhitzt; dabei geht die Spaltung nach folgender Gleichung vor sich:



Den Rohrinhalt spült man sodann mit Wasser in ein grösseres Becherglas, stumpft das überschüssige Ätzkali eben durch Zusatz von Salzsäure ab, bis sich geringe Ausscheidungen bemerkbar machen und oxydiert die starkverdünnte Lösung mit Kaliumbichromat bis dieselbe eine dunkelgelbbraune Farbe annimmt. Von dem erhaltenen Niederschlag saugte ich die überstehende Flüssigkeit sogleich ab. Der Niederschlag besteht aus dem Disulfid des o-Aminothiophenols, gemischt mit Chromoxyd.

Ich kochte ihn wiederholt mit Alkohol aus, da die Disulfidverbindung in heissem Alkohol sehr leicht löslich ist, destillierte die Hauptmenge des letzteren wieder ab und liess erkalten, worauf die Flüssigkeit zu einer gelben Krystallmasse erstarrte.

Anstatt in oben angegebener Weise kann man das Disulfid auch erhalten, indem man den ausgespülten Röhreninhalt sofort übersäuert, die hierdurch abgeschiedene Benzoesäure absaugt und aus der klaren Flüssigkeit mit concentrierter Eisenchloridlösung das schwerlösliche Chlorhydrat des Aminophenyldisulfids ausfällt. Jedoch ist das aus alkalischer Lösung gewonnene Disulfid weit reiner. Aus dem Disulfid wurde nun-

1) Ann. 277. 219.

mehr das Merkaptan durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure dargestellt; die durch lange dauerndes Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Zinn befreite Lösung lieferte sodann beim Eindampfen schöne Krystalle von salzsaurem o-Aminothiophenol.

Ich berechnete nach der Gleichung:

$$2C_6H_4NH_2SH \cdot HCl + Na_2CO_3 \cdot 10H_2O =$$
$$2C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\SH\end{matrix} + 2NaCl + CO_2 + 11H_2O$$

wieviel Sodalösung zuzusetzen sei, um die freie Base aus ihrem salzsauren Salz abzuscheiden, und ätherte dieselbe dann im Scheidetrichter aus, worauf der nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibende Rückstand einer Fraktionierung unterworfen und die bei 225°—235° übergehenden Anteile besonders aufgefangen wurden. — Das später verarbeitete Aminothiophenol bezog ich aus der chemischen Fabrik von Dr. Th. Schuchardt in Görlitz.

Zweiter Abschnitt.

Einwirkung α-bromierter Säuren auf Aminothiophenol.

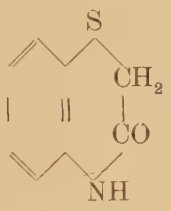
Mischt man Aminothiophenol mit α-bromierten Fettsäuren, so findet eine derartig heftige Einwirkung statt, dass die Substanz zum Teil aus dem Gefäss hinausgeschleudert wird. Es ist deshalb notwendig, vorsichtig und unter starker Kühlung zu arbeiten, oder das Aminothiophenol vor dem Eintragen mit etwas Alkohol oder Äther zu verdünnen. Die Reaktion wurde stets durch Erwärmen, wobei das Verdünnungsmittel sich verflüchtigte, zu Ende geführt. — Die so gewonnenen Rohprodukte werden nach ein- bis zweimaliger Krystallisation sofort rein.

Manchmal bleibt beim Lösen in Benzol ein unlösliches Pulver zurück, das aus dem Bromhydrat derselben Substanz besteht und schon beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol zerfällt. Die gereinigten Verbindungen stellen sich in weissen, häufig porzellanartigen Nadeln dar, deren Schmelzpunkte zwischen 105 und 204° schwanken.

Sie besitzen keinerlei basische Eigenschaften und werden aus ätherischer Lösung durch Salzsäure nicht gefällt. [1]) Gegen Jodmethyl, Essigsäureanhydrit und Benzoylchlorid sind sie beständig und lassen sich aus diesen Mitteln umkrystallisieren. Auch Diazomethan wirkt in ätherischer Lösung auf die entstandenen Verbindungen nicht ein.

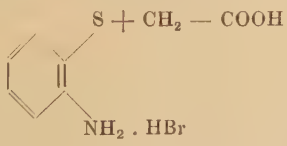
Kalilauge löst sie indessen unter Aufspaltung des Ringes, ebenso concentrierte Mineralsäuren. —

1) Ketodihydrobenzoparathiazin C_8H_7NOS



Zu sechs Gramm krystallisierter Bromessigsäure, die sich in einem kleinen, aber weiten Bechergläschen befand, gab ich allmählich und unter starker Kühlung von aussen, fünf

1) Was die oben erwähnten Bromhydrate betrifft, so gehören dieselben wahrscheinlich nicht der fertig gebildeten Substanz an, sondern sind die Salze der noch nicht zum Ring geschlossenen Verbindung, z. B.:



die beim Auflösen in verdünntem Alkohol sofort in jene übergeht. —

Gramm Aminothiophenol, den Zusatz je nach der Lebhaftigkeit der Reaktion beschleunigend oder unterbrechend.

Ist alles eingetragen, so rührt man mit einem Glasstab vorsichtig um; hierbei erfolgt meist vollständige Lösung zu einer von Wassertröpfchen getrübten Emulsion, die alsbald zu erstarren beginnt.

Nach Beendigung der Reaktion erwärmte ich noch eine Stunde auf dem Wasserbade, ein stärkeres Erhitzen vermeidend, da die Farbe des erhaltenen Produktes hierbei bedeutend dunkler wurde.

Das Reaktionsprodukt ist nach dem Abpressen auf Thon in ca. 6.5 Teilen 96% siedendem Alkokol löslich und fällt die Base beim Versetzen der heissen Lösung mit etwa dem doppelten Volum Wasser rasch und fast quantitativ aus, so dass ich z. B. aus 8 gr Rohprodukt 6,5 gr reines Material erhielt.

Die so erhaltenen mikroskopischen Nadeln schmelzen bei 179°. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Benzol wird der Schmelzpunkt nicht mehr erhöht. Die Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz ergab:

0.1768 gr lieferte 0.375 gr CO_2 und 0.067 gr H_2O
0. gr lieferte gr CO_2 und gr H_2O
0.0926 gr lieferte bei 12° und 726 mm 7,1 ccm Stickgas
0.1993 gr lieferte bei 20° und 744 mm 15,0 ccm Stickgas
0.1417 gr lieferte 0.202 gr $BaSO_4$

Für die Formel: C_8H_7NOS

ber.	gef.
58.0	57.8; 57.8%C
4.2	4.4; 3.6%H
8.5	8.7; 8.9%N
19.4	19.7; —%S

Die Molekulargewichtsbestimmung in Phenol durch Gefrierpunkt-Erniedrigungsmethode ergab für die Formel C_8H_7NOS:

ber.	gef.
165	166

Ketodihydrobenzoparathiazin ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Ligroin, kaltem Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther.

Es löst sich in 22 Th. siedendem Benzol und scheidet sich beim Erkalten fast quantitativ wieder ab, so dass z. B. 5,5 gr Ketodihydrobenzoparathiazin nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Benzol 5,2 gr wiederergaben.

In concentrierter Schwefelsäure löst sich Ketodihydrobenzoparathiazin farblos auf; fügt man jedoch Kaliumdichromat hinzu, so tritt nach kurzer Zeit eine violett-blaue Färbung auf, die auf Zusatz von Wasser jedoch verschwindet.

Siedende konzentrierte Salzsäure nimmt das Ketodihydrobenzoparathiazin ebenfalls auf, scheidet es aber auf Zusatz von wenig Wasser wieder ab.

Kaliumhydroxyd löst ebenfalls, wobei Aufspaltung des Ringes erfolgt. Kocht man nämlich Ketodihydrobenzoparathiazin mit der doppelt berechneten Menge Normal-Kalilösung, so erhält man eine klare Flüssigkeit, die beim Einengen glitzernde Kryställchen abscheidet, welche nach einer ausgeführten Analyse wahrscheinlich aus o-Aminophenylthioglykolsaurem Kali:

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\S—CH_2\,.\,COOK\end{cases}$$ bestehen.

Gegen Reduktionsmittel ist das Ketodihydrobenzoparathiazin ganz beständig. Mehrtägiges Erhitzen desselben in Eisessiglösung mit Zinkstaub liess die Verbindung völlig unverändert. Durch mehrtägiges Erhitzen des Ketodihydrobenzoparathiazin mit alkoholischem Ammoniak im Einschmelzrohr auf ca. 200° bildete sich ein lockeres Additionsprodukt, das in kubischen Krystallen erschien; beim Konzentrieren der Flüssigkeit, resp. bei dem Versuch, es aus Ligroin umzukrystallisieren jedoch zerfiel es unter deutlicher Abspaltung von Ammoniak und unter Rückbildung der ursprünglichen Substanz.

Mit frisch bereitetem Hydroxylamin in absolut alkoholischer Lösung zusammengebracht, reagierte Ketodihydrobenzoparathiazin durchaus nicht.

Jodmethyl bei 200°, Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid bei 150° sind ohne jede Einwirkung.

Auch Diazomethan wirkt nicht ein.

Als ich 0,2 gr Substanz mit mehr als der berechneten Menge ätherischer Diazomethanlösung zwei Tage lang behandelt hatte, war die Lösung noch völlig unverändert; ich hatte keine Spur von Stickstoffentwicklung bemerken können und beim Verdunsten der Lösung erhielt ich das unveränderte Ketodihydrobenzoparathiazin wieder mit dem Schmp. 179°.

Verhalten gegen salpetrige Säure:

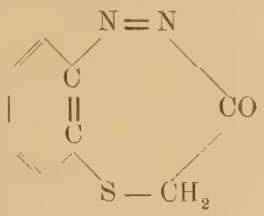
Salpetrige Säure scheint nicht aufgespaltenes Ketodihydrobenzoparathiazin nicht zu verändern. Löst man dagegen eine Probe in viel konzentrierter Salzsäure auf und kühlt auf Eistemperatur ab, so erhält man auf Zusatz von Natriumnitrit eine klare gelbe Lösung. —

Amylnitrit löst Ketodihydrobenzoparathiazin unverändert auf und lässt dasselbe beim Abkühlen der heissen Lösung wieder quantitativ fallen. Ein Tropfen Salzsäure wirkt auf diese Lösung nicht ein.

Die durch Auflösen von Ketodihydrobenzoparathiazin in Salzsäure und versetzen mit Natriumnitrit erhaltene gelbe Lösung kuppelt mit β-Naphtol unter Bildung eines roten Azofarbstoffs: Die offenbar gebildete Diazoverbindung scheint relativ beständig zu sein, denn man kann kurze Zeit aufkochen, ohne dass die Lösung ihre Kuppelungsfähigkeit verliert.

Erst bei andauerndem Erwärmen auf dem Wasserbad scheidet sich das Zersetzungsprodukt der Diazoverbindung als bald erstarrendes Öl aus.

Die Beständigkeit der besprochenen Diazoverbindung weist auf die folgende Anhydridformel hin:



Setzt man der konzentrierten salzsauren Lösung des Ketodihydrobenzoparathiazin ca. ein Drittel Wasser zu, so erhält man mit Natriumnitrit eine eigelbe Fällung, die aus mikroskopischen Schüppchen besteht, und wohl die entsprechende Diazoamidoverbindung darstellt. Dass dieselbe in stark saurer Lösung entsteht, bietet nichts Auffallendes; je mehr die Basizität einer Amidogruppe durch negative Substituenten des Benzolkerns herabgemindert wird, desto stärker tritt die Neigung zur Bildung von Diazoamidokörpern hervor.

Verhalten gegen Phosphorchloride:

Ich hoffte, mit Hilfe von Phosphorchloriden aus dem Ketodihydrobenzoparathiazin das Benzoparathiazin selbst darstellen zu können und machte in dieser Richtung zahlreiche Versuche, in der Absicht, den Sauerstoff des Ketodihydrobenzoparathiazin durch Chlor zu ersetzen und sodann ein Molekul Salzsäure abzuspalten, doch gelangte ich in dieser Hinsicht leider zu keinem positiven Resultat.

Mischte man Ketodihydrobenzoparathiazin mit Hilfe von Phosphoroxychlorid mit überschüssigem Phosphorpentachlorid, so entstand unter lebhafter Erwärmung eine dunkel violett-blau gefärbte Masse; da ich anfangs annahm, dass der Zutritt der Luft ungünstig auf die erhaltene Verbindung einwirke, so wiederholte ich den Versuch im Einschmelzrohr, indem ich ein-

mal überschüssiges Phosphorpentachlorid anwandte, ein anderes Mal nur die molekulare Menge desselben zufügte. Die Einschmelzröhren wurden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst 24 Stunden lang überlassen und dann geöffnet; da dieselben hierbei ziemlich starken Druck zeigten, so wurden sie wieder zugeschmolzen, und da sie noch weiterhin beim Öffnen Druck zeigten, so wurde die gleiche Operation noch zweimal mit 24stündiger Zwischenzeit wiederholt. Auch jetzt zeigte das Produkt die tief violett-blaue Farbe und erschien bei geringem Wasserzusatz ziemlich stark verharzt.

Es erwies sich, dass Phosphoroxychlorid für sich mit Ketodihydrobenzoparathiazin schon das gefärbte Reaktionsprodukt gab.

Ich versuchte anfangs, die Flüssigkeit mit Äther auszuschütteln, doch blieb nach dem Verdunsten des Äther nur ein wenig Harz zurück, in dem sich Spuren von Krystallen erkennen liessen; da der Erfolg den Erwartungen nicht entsprach, so destillierte ich das in den Einschmelzröhren gewonnene Produkt mit Wasserdampf, schüttelte das Destillat mit Äther wiederholt aus und verdampfte den Letzteren. Es blieben jetzt Krystalle zurück, doch war deren Menge so gering, dass ich auf weitere Versuche auf dem eingeschlagenen Wege verzichten musste und leider eine quantitative Prüfung nicht ausführen konnte; hingegen stellte ich fest, dass die Krystalle sich nach einer qualitativen Prüfung als chlorhaltig erwiesen.

Ebenso wenig Erfolg hatte ich, indem ich Ketodihydrobenzoparathiazin mit Phosphorpentachlorid in Benzol erhitzte es tritt beim Erhitzen der Flüssigkeit sogleich Zersetzung ein, wobei das Benzol eine stark fluoreszierende Farbe annimmt. Krystalle liessen sich aus dieser Flüssigkeit nicht abscheiden. —

Oxydation des Ketodihydrobenzoparathiazins:

Ketodihydrobenzoparathiazin wird in konz. Schwefelsäure durch Kaliumbichromat langsam violett bis rot gefärbt. Diese Farbenreaktion beruht auf der Bildung eines Oxydationsproduktes, das man auch erhält, wenn man die siedende verdünnte schwefelsaure Lösung mit $^2/_{10}$ n-Kaliumpermanganatlösung oxydiert.

Hierbei wird jedoch ein grosser Teil der Substanz zerstört, sodass es nicht gelingt, die ganze Menge in das neue Produkt überzuführen. Besser verfährt man daher folgendermassen:

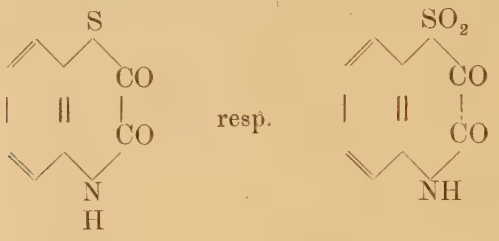
Ein Gramm Ketodihydrobenzoparathiazin wird in der nötigen Menge Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur mit der für zwei Atome Sauerstoff berechneten Menge Chromsäure in Eisessiglösung versetzt. Es bildet sich sofort ein rotbrauner Niederschlag, der wohl aus einem Chromat besteht und nach ein bis zwei Stunden allmählich in Lösung geht. Man dampft hierauf den Eisessig im Vakuum ab, extrahiert den Rückstand mit Wasser und krystallisiert das Ungelöste aus Benzol, Äther oder Eisessig um.

Je nach dem Lösungsmittel und der Art des Krystallisierens erhält man die verschiedensten Krystallformen; so aus Äther dicke rechteckige Platten, die unter dem Mikroskop durch eine dunkle Linie in zwei Teile getrennt erscheinen; aus verdünntem Alkohol schief verwachsene Zwillinge oder federförmige Gebilde; aus verdunstendem Benzol die mannigfachsten Formen nebeneinander. Der Schmelzpunkt liegt sehr wenig scharf zwischen 140°—150°. In der Kalischmelze lässt sich Oxalsäure nachweisen. —

Durch Erwärmen mit Phenylhydrazin entsteht ein in gelben Nadeln krystallisierendes Hydrazon vom Schmp. 137°, das die Bülow'sche Reaktion zeigt.

Eine Analyse konnte in Anbetracht der geringen Menge, die zur Verfügung stand, und der mangelnden Kriterien der

Reinheit und Einheitlichkeit nicht ausgeführt werden, doch weisen die angeführten Reaktionen darauf hin, dass die Oxalylverbindung des Aminothiophenols resp. deren Sulfon vorlag:



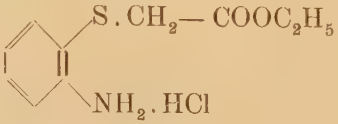
Indol aus Ketodihydrobenzoparathiazin:

Ein inniges Gemenge von 10% Kupferpulver und 90% reinem Zinkstaub wird mit der Substanz zerrieben, in ein Glasrohr eingefüllt, und nachdem noch 10 ccm des Gemisches zugefügt sind, nach rückwärts im langsamen Wasserstoffstrom bis auf dunkle Rotglut erhitzt. Die entweichenden Gase werden durch ein wenig Benzol geleitet. Eine Probe des Letzteren zeigt, mit Alkohol und Salzsäure versetzt, sehr schön die Fichtenspahnreaktion.

Man fällt nunmehr die benzolische Lösung mit wenig Pikrinsäure und viel Ligroin, und erhält so die charakteristischen Nadeln des Indolpikrats. Zur Analyse konnte keine genügende Menge gesammelt werden. —

Ketodihydrobenzoparathiazin aus Chloressigester und Aminothiophenol:

Diese Versuche wurden angestellt, um ein Zwischenprodukt von der Formel



zu isolieren.

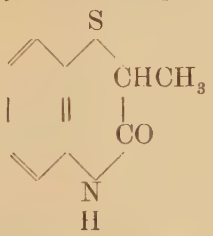
Es zeigte sich jedoch, dass in allen Fällen zugleich Alkohol austrat und ganz glatt Ketodihydrobenzoparathiazin gebildet wurde.

a) Ein Gramm Aminothiophenol wurde mit drei Gramm Chloressigester zum gelinden Sieden erhitzt. Die Mischung erstarrte schon in der Wärme zu einem Krystallbrei von Nadeln. Dieselben zeigten nach dem Abpressen auf Thon dem Schmp. 177° nach dem Umkrystallisieren aus Benzol stieg derselbe auf 178.5. Die Ausbeute betrug 1,1 gr. Der erhaltene Körper zeigte alle Eigenschaften des Ketodihydrobenzoparathiazin.

b) Gleiche Teile Aminothiophenol und Chloressigester wurden bei einem zweiten Versuch gemischt und die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach mehreren Stunden war auch in diesem Falle das Gemisch erstarrt und bildete einen harten Kuchen. Beim Umkrystallisieren desselben aus Alkohol erhielt man Nadeln, die sich als Ketodihydrobenzoparathiazin erwiesen.

c) In einem dritten Falle wurden gleiche Teile Aminothiophenol, Chloressigester und ein Molekül alkoholisches Kali in alkoholischer Lösung gemengt und die Flüssigkeit über Nacht stehen gelassen. Die Flüssigkeit hatte sich bis zum nächsten Morgen äusserlich nicht verändert, auf Zusatz von Wasser fielen aber auch jetzt wieder die bekannten Nadeln von Ketodihydrobenzoparathiazin aus. —

2) α-Methylketodihydrobenzoparathiazin $C_9\ H_9\ NOS$.



Ein Gramm Aminothiophenol wurde mit der berechneten Menge α-Brompropionsäure, die aus Milchsäure gewonnen und sorgfältig gereinigt worden war, vorsichtig gemengt.

Die Wärmeentwickelung war hier relativ gering.

Nach dem Erkalten erhitzte ich noch über freier Flamme bis auf 150°, wobei reichlich Bromwasserstoff entwich.

Der resultierende hellbraune Syrup zeigte wenig Neigung zur Krystallisation. Er wurde deshalb mit verdünnter Sodalösung angerührt, wodurch er sofort zu harten Körnern erstarrte.

Das dreimal aus Benzol-Ligroin krystallisierte Produkt schmolz konstant bei 128°.

Eine ausgeführte Stickstoffanalyse ergab folgendes Resultat: 0,1312 gr lieferte bei 13° und 734 mm 9,3 ccm Stickgas;

Für die Formel C_9H_9NOS:

ber.	gef.
7,8	8,1% N

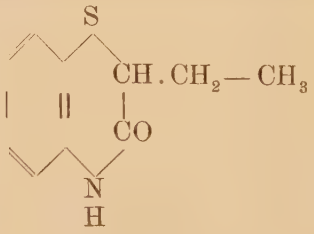
α-Methylketodihydrobenzoparathiazin ist in heissem Benzol, Alkohol und Äther leicht löslich, wenig in kaltem Benzol und heissem Ligroin, unlöslich in Wasser.

Salzsäure löst beim Aufkochen ebenfalls.

Konzentrierte Schwefelsäure löst farblos, die Lösung wird durch Kaliumdichromat nicht charakteristisch gefärbt.

Beim Erhitzen mit Kupfer-Zinkstaub tritt Indolgeruch auf. Leitet man die Zersetzungsgase in Alkohol und fügt zu diesem konzentrierte Salzsäure, so erhält man die Fichtenspahnreaktion; es hat sich also Indol gebildet, während Scatol zu erwarten war. Dies steht aber mit der Erfahrung nicht im Widerspruch, da nachgewiesen ist, dass Scatol bei Rotglut unter Bildung von Indol zerfällt. —

3) α-Äthylketodihydrobenzoparathiazin $C_{10}H_{11}NOS$.



Es wurden molekulare Mengen und zwar 3,4 gr α-Brombuttersäure und 2.5 gr o-Aminothiophenol in einem kleinen Bechergläschen zusammengebracht, wobei letzteres sich in Folge der eintretenden Reaktion schwach erwärmte; der Inhalt des Bechergläschens blieb jedoch vollkommen flüssig. Ich erwärmte alsbald eine Viertelstunde lang auf dem siedenden Wasserbad, wobei ein plötzliches, aber wenig heftiges Aufschäumen eintrat.

Nach dem Erkalten stellte der Inhalt des Bechergläschens eine klare, fast farblose bis schwach gelbliche Gallerte dar, die ich 36 Stunden lang in einen Vakuumexsiccator stellte. Schon vor Ablauf dieser Zeit trübte sich die Gallerte durch Abscheidung zahlreicher kleiner Kryställchen, wobei die Gallerte jedoch mehr flüssigen Charakter annahm.

Der Inhalt des Bechergläschens wurde nun mit Sodalösung durchgearbeitet, wobei die ganze Masse zum Krystallbrei erstarrte. Dieser wurde sodann durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt und mit Wasser ausgewaschen. Die krümlige, gelblich weiss erscheinende Masse löste ich in Alkohol und fällte die Lösung mit Wasser aus. Die alsbald abgesaugten und getrockneten Krystalle, die ein schwach hellgelbes, mikrokrystallinisches Pulver darstellten, krystallisierte ich jetzt aus Benzol-Ligroin um; aus dieser Lösung schieden sich beim Einstellen des Gefässes in Eis sternförmig gruppierte Nadelbüschel ab, die aber offenbar nicht einheitlich waren, denn ein Teil der sternförmigen Nadelbüschel war farblos, während der Rest intensiv hellgelb gefärbt war. Ich las von den farblosen wie von den gelb gefärbten Krystallen mechanisch kleine Mengen aus und bestimmte ihren Schmelzpunkt. Diese Prüfung ergab, dass die gelben Krystalle etwa zwischen 80° und 85°, die weissen Krystalle hingegen zwischen 100° und 105° schmolzen. Beide Schmelzpunkte fielen sehr wenig scharf aus. Zur Trennung löste ich die ganze Krystallmenge in Benzol und fügte der

Lösung einen Tropfen alkoholischer Salzsäure zu; hierbei fiel ein Chlorhydrat als weisser Niederschlag aus; ich löste dasselbe in Alkohol und fügte Wasser bis zu beginnender Trübung zu, dabei schied sich ein in gelben Blättern krystallisierender Niederschlag aus, der durch seinen Schmelzpunkt 94° und seine sonstigen Reaktionen als Disulfid erkannt wurde.

Die nach dem Zusatz der alkoholischen Salzsäure von dem Niederschlag abfiltrierte Flüssigkeit konzentrierte ich durch Eindampfen; dabei krystallisierte eine Verbindung in kleinen weissen Nadeln aus, die nach wiederholtem Umkrystallisieren den Schmp. 105° zeigte, und sich nach der Analyse als das erwartete α-Äthylketodihydrobenzoparathiazin herausstellte.

0.1447 gr lieferte 0,3303 gr CO_2 und 0.0784 gr H_2O

0.1127 gr lieferte bei 20° und 735 mm. 7.6 ccm Stickgas.

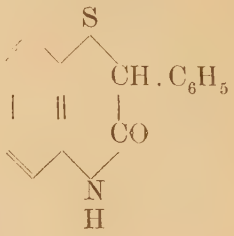
Für die Formel $C_{10}H_{11}NOS$:

ber.	gef.
62.2	62.2% C.
5.7	6.0% H.
7.25	7.45% N.

Das so erhaltene α-Äthylketodihydrobenzoparathiazin löst sich in organischen Lösungsmitteln weit leichter als die niedrigeren Homologen, schliesst sich aber in den Reaktionen diesen aufs Engste an.

In konz. Schwefelsäure löst sich α-Äthylketodihydrobenzoparathiazin farblos auf; auf Zusatz von Kaliumdichromat tritt vorübergehende Rotfärbung ein.

4) α-Phenylketodihydrobenzoparathiazin $C_{14}H_{11}NOS$



Die zur Darstellung dieser Verbindung benötigte Phenylbromessigsäure stellte ich mir nach der Vorschrift von Glaser und Radziszewski [1]) dar, indem ich Mandelsäure mit ihrem $1^1/_2$fachem Gewicht rauchender Bromwasserstoffsäure im Einschmelzrohr erhitzte. Ich fand es jedoch zweckmässig, höher und länger zu erhitzen, und zwar erhitzte ich 2 Stunden lang auf 140°. Die Ausbeute war unter diesen Bedingungen quantitativ.

Das erhaltene Öl wurde mit Wasser gewaschen und zur Krystallisation gestellt, worauf dasselbe nach 14 Tagen erstarrte, und durch Abpressen auf Thon und Umkrystallisieren aus Ligroin gereinigt wurde. Bei der wiederholten Darstellung impfte ich das erhaltene Öl mit einigen Partikelchen der festen Substanz, worauf das Festwerden des Öles bereits innerhalb 24 Stunden erfolgte.

Der Prozess geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_6H_5CHOH.COOH + HBr = H_2O + C_6H_5.CHBr.COOH.$$

Die so erhaltene Phenylbromessigsäure stellt gelbliche prismatische Krystalle dar vom Schmp. 82°. —

Zu 5 gr. Phenylbromessigsäure, die sich in einem Bechergläschen befand, gab ich 3 gr o-Aminothiophenol. Die Reaktion ist viel weniger heftig wie zwischen Bromessigsäure und Aminothiophenol; ich erhitzte einige Zeit unter stetem Umrühren mit einem Glasstab auf dem Drahtnetz. Nach dem Erkalten stellte das Reaktionsprodukt eine sirupöse, weissliche Masse dar. Beim durcharbeiten mit Sodalösung wurde dieselbe fest; eine ziemlich beträchtliche Kohlensäure-Entbindung zeigte jedoch, dass nicht alle Phenylbromessigsäure in Reaktion getreten war.

Die krümlige Masse wurde abgesaugt, zwischen Filtrierpapier getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert. Die Aus-

1) Zeitschr. f. Chem. II. 142.

beute betrug 2 Gramm; die abgeschiedenen Krystalle wurden nochmals in Benzol gelöst, und die Lösung zur vollständigeren Abscheidung der Krystalle durch Ligroin gefällt. Der constante Schmp. ist 204°.

Auch durch Lösen der krümligen Masse in Alkohol und Ausfällen der Lösung durch Wasserzusatz liess sich die Verbindung reinigen. Weisse, mikrokrystallinische Nadeln, die in der Mehrzahl der gewöhnlichen organischen Lösungsmittel kalt schwer löslich, in heissem Alkohol, Benzol oder Chloroform einigermassen löslich sind.

In conc. Schwefelsäure löst sich die Verbindung farblos auf, nach wenigen Minuten jedoch tritt eine äusserst lebhafte, kirschrote Färbung auf, die sehr beständig ist, durch Verdünnen der Lösung mit Wasser aber zerstört wird.

0.1705 gr Substanz lieferte 0.0705 gr H_2O und 0.4339 gr CO_2
0.1721 gr Substanz lieferte 0.1661 gr Ba SO_4.

Für die Formel $C_{14}H_{11}NOS$:

ber.	gef.
69.7	69.4% C
4.6	4.6% H
13.3	13.25% S.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunkt-Erhöhungsmethode lieferte folgende Werte: Für die Formel $C_{14}H_{11}NOS$: 0.3600 Substanz in 30 gr Chloroform steigerte den Siedepunkt von 3.75° bis zu 3,93°; = Erhöhung 0.18.

ber.	gef.
241	244.

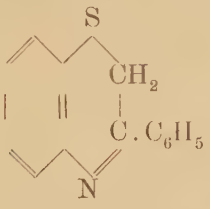
Somit stellt die analysierte Verbindung das erwartete α-Phenylketodihydrobenzoparathiazin dar. —

Dritter Abschnitt.

Einwirkung von α-bromierten Ketonen auf Aminothiophenol.

Mischt man Aminothiophenol mit α-bromierten Ketonen, so findet in den meisten Fällen, ähnlich wie beim Mischen von α-bromierten Säuren mit Aminothiophenol, eine sehr heftige Reaktion statt, so dass man teilweise mit Hülfe von Verdünnungsmitteln arbeiten muss; in andern Fällen ist die Reaktion auch weniger lebhaft, so dass dieselbe durch Erwärmen zu Ende geführt wurde.

1) Tertiäres β-Phenylbenzoparathiazin $C_{14}H_{11}NS$.



Diese Substanz wurde aus o-Aminothiophenol und ω Bromacetophenon, Phenacylbromid gewonnen. Zur Darstellung des letzteren benutzte ich die Vorschrift von Staedel [1]) die mir häufig 91% der berechneten Ausbeute lieferte.

Ich leitete 53 Teile frisch rectificiertes und getrocknetes Brom dampfförmig mit Hülfe eines Stromes getrockneter Kohlensäure in eine vollkommen wasserfreie Lösung von 40 Teilen Acetophenon in dem dreifachen Volum Schwefelkohlenstoff.

$$C_6H_5COCH_3 + 2\,Br = C_6H_5COCH_2Br + HBr.$$

Da das gleichzeitig gebildete Bromwasserstoffgas auf das Phenacylbromid bei längerer Einwirkungsdauer unter Schwarz-

[1]) Ber. 13. 836; 16. 22.

färbung einwirken würde, so dient der rasch durchgehende Kohlensäurestrom in erster Linie auch dazu, den Bromwasserstoff mit fortzunehmen; hierbei verflüchtigt sich auch eine wesentliche Menge Schwefelkohlenstoff, so dass gegen Ende des Prozesses der grösste Teil des Schwefelkohlenstoffs bereits verjagt ist.

Nachdem alles Brom verbraucht ist, verflüchtigt man den noch vorhandenen Schwefelkohlenstoff am besten abweichend von Staedel dadurch, dass man mit der Saugpumpe einen luftverdünnten Raum erzeugt und dabei Kohlensäure durchsaugt.

Man setzt dies fort, bis aller Bromwasserstoff und Schwefelkohlenstoff verschwunden ist, was in nicht zu langer Zeit geschehen zu sein pflegt.

Die nur schwach gefärbte klare Flüssigkeit, die ich während des Durchleitens der Kohlensäure zwecks rascheren Verdunstens von Bromwasserstoff und Schwefelkohlenstoff durch Einsetzen des Gefässes in warmes Wasser vor dem Erstarren schützte, krystallisierte alsbald fast vollkommen zu einer weissen Krystallmasse aus, die ich abpresste, um sofort fast reines Phenacylbromid zu erhalten. Aus Äther krystallisierte die Verbindung sehr leicht, in prachtvollen grossen, wohlausgebildeten tafelförmigen Prismen von Schmp. 50°. —

Zur Einwirkung des Phenacylbromid auf o-Aminothiophenol wandte ich molekulare Mengen der beiden Verbindungen an, und zwar je 2.5 gr o-Aminothiophenol und 4 gr Phenacylbromid.

Liess ich die beiden Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken, indem ich das Aminothiophenol über die Krystalle des Phenacylbromid goss, so trat unter Aufschäumen sehr starke Erhitzung ein und es resultierte eine stark dunkel gefärbte, gänzlich verharzte Masse, die sich nicht reinigen liess. Wurde hingegen die abgewogene Menge Phenacylbromid in ein Becherglaschen gegeben, das hinreichend tief in Eiswasser stand, und das ebenfalls vorher sorgfältig gekühlte

Aminothiophenol nun langsam in das Bechergläschen eingetropft, darauf nach einigen Minuten der Inhalt des Letzteren durchgearbeitet, so erhielt ich eine intensiv orange-gelb gefärbte harte Masse von kleinen Krystallen.

Nach zweistündigem Stehen drückte ich die Masse auf einen Thonteller und wog nach völligem Trocknen. Das Gewicht entsprach fast dem der angewandten Substanzen.

Die Masse ist in fast allen gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich; relativ leicht noch, wenigstens kurz nach der Reaktion, in absolutem Alkohol, während das umkrystallisierte Präparat sich im Alkohol nur sehr schwer löst; je schwieriger, je häufiger es umkrystallisiert und je reiner es ist, so dass man dasselbe dann durch Alkohol fällen kann. Unter diesen Umständen liessen sich die Verunreinigungen sehr schwer entfernen, so dass es anfangs schwer hielt, ein analysenreines Präparat zu erhalten.

Nitrobenzol, das als ziemlich gutes Lösungsmittel erkannt wurde, rief meist geringe, zuweilen, bei etwas zu starkem Erhitzen, vollständige Zersetzung hervor, wobei dann eine schmutzig dunkel-grüne Lösung entstand.

Schliesslich entdeckte ich im Epichlorhydrin ein gutes Lösungsmittel. Nach sehr oft wiederholtem Umkrystallisieren erhielt ich schön gelb gefärbte, wohl ausgebildete Krystalle vom Schmp. 233°.

Eine alsbald ausgeführte Analyse ergab folgendes:
0.1465 gr Substanz lieferte 0.3992 gr CO_2 und 0.0630 gr H_2O:
0.1719 gr Substanz lieferte bei 13° und 738 mm. 10,0 ccm Stickgas.

Für die Formel $C_{14}H_{11}NS$:

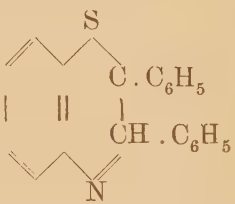
ber.	gef.
74.6	74.3% C.
4.9	4.8% H.
6.2	6.6% N,

Tertiäres β-Phenylbenzoparathiazin krystallisiert in schwefelgelben, doppelbrechenden Würfeln, ist unlöslich in Kalilauge, fast unlöslich in Salzsäure, und wird durch Essigsäureanhydrit, Phosphoroxychlorid und salpetrige Säure nicht verändert.

Jodwasserstoff und Phosphor reducieren bei 160° zu Anilin, Schwefelwasserstoff und einem flüchtigen Öl, vielleicht Äthylbenzol. — Bromäthylphenylketon, $C_6H_5COCH_2CH_2Br.$, das höhere homologe des Bromacetophenon, und in analoger Weise wie dieses aus Phenyläthylketon und Brom nach O. Pampel und G. Schmidt[1]) dargestellt, giebt unter den gleichen Bedingungen mit Aminothiophenol zusammengebracht unter starker Erwärmung trotz des Kühlens mit Eis ein gänzlich verharztes Reaktionsprodukt.

Bei sofortigem Behandeln mit absolutem Alkohol löste sich das Reaktionsprodukt zu einer dunkelgrünen, anscheinend zersetzten Flüssigkeit, die auch nach 14tägigem Stehen keine Krystalle abschied und sich auf Zusatz von Wasser unter Bildung einer schmutzigen Farbe völlig zersetzte. —

2) Tertiäres αβ-Diphenylbenzoparathiazin $C_{20}H_{15}NS$.



Ausgangsmaterial war hier das von Limpricht[2]) dargestellte Bromdesoxybenzoïn, $C_6H_5.CHBr\text{-}CO.C_6H_5$.

Es wurde zunächst Desoxybenzoïn, $C_6H_5CH_2COC_6H_5$ durch Reduktion aus Benzoïn mit Zink und Salzsäure in alkoholischer

1) Ber. 19. 2897.
2) Ann. 155. 68.

Lösung dargestellt. Aus dem Desoxybenzoïn gewann ich dann durch Eintragen der berechneten Menge Brom in die ätherische Lösung desselben das Bromdesoxybenzoïn. Es tritt bei dieser Reaktion Erwärmung ein, jedoch ohne dass der Äther bis zum Sieden erhitzt wird. Beim Abdestillieren des Äthers entweicht viel Bromwasserstoff, und der ölige Rückstand erstarrt im Vakuum innerhalb 24 Stunden vollständig.

Ich krystallisierte die Masse aus Alkohol um, wobei das Bromdesoxybenzoïn sich im Vakuumexsiccator im Eisschrank innerhalb weniger Stunden in Form weisser, warzenförmiger Massen wieder abschied, während Limpricht angiebt, dass sich — allerdings wohl bei gewöhnlicher Temperatur und Druck — erst nach mehrtägigem Stehen aus der weingeistigen Lösung nur Öltropfen abschieden, die dann nach Einstellen in Eis erstarrt seien.

Die Umsetzung mit Brom erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_5COCH_2C_6H_5+2Br=C_6H_5COCHBrC_6H_5+HBr.$$

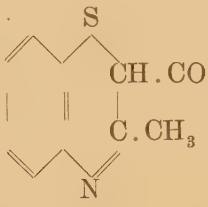
Bromdesoxybenzoïn ist leicht löslich in Äther und heissem Weingeist. —

Einwirkung auf Aminothiophenol: Ich brachte molekulare Mengen Bromdesoxybenzoin und Aminothiophenol direkt ohne Verdünnungsmittel zusammen, worauf sich unter schwacher Erwärmung ein bräunlich gefärbtes Reaktionsprodukt bildete.

Zur Vervollständigung der Reaktion erwärmte ich das Gemisch noch einige Zeit auf dem Wasserbade und setzte es dann 24 Stunden bei Seite. Nach dieser Zeit schüttelte ich das braun gefärbte Reaktionsprodukt mit Alkohol, worauf sich die Verunreinigungen lösten, während sich der erwartete Körper, wie ich vermutet hatte, als in Alkohol sehr schwer löslich in Form eines weissen Krystallmehles abschied, das sich unter dem Mikroskop als aus feinen Nadeln bestehend erwies. Nach wieder-

holtem Umkrystallisieren fand ich den Schmp. bei 233°. Auf eine eingehendere Untersuchung des Körpers wurde indess verzichtet.

3) Tertiärer β-Methylbenzoparathiazin-α-carbonsaureäthylester $C_{12}H_{13}NO_2S$.



Diese Verbindung entsteht gemäss der Gleichung:

$$C_6H_4NH_2SH + CH_3COCHClCOOC_2H_5 =$$
$$C_6H_4N = C - CH_3SCHCOOC_2H_5$$
$$+ HCl + H_2O$$

wenn man molekulare Mengen o-Aminothiophenol und α-Chloracetessigester[1]) in ätherischer Lösung mengt.

3.3 gr Chloracetessigester und 2.5 gr Aminothiophenol wurden jedes für sich mit dem doppelten Volum absolutem Äther gemischt und die so verdünnten Flüssigkeiten dann zusammengebracht.

Fast augenblicklich trat eine heftige Reaktion ein; dabei entwickelten sich Dämpfe, welche die Augen ausserordentlich stark angreifen und zu Thränen reizen und die sehr wahrscheinlich aus Chloraceton bestehen, das sich infolge von Nebenreaktionen in kleinen Mengen bilden dürfte gemäss der bekannten Acetonspaltung des Acetessigesters:

$$CH_3 - CO - CHCl - \underset{\downarrow}{COOH} = CH_3COCH_2Cl + CO_2$$

Es scheiden sich bei der Reaktion gelb gefärbte Krystalle in solcher Menge aus, dass die Flüssigkeit in einen dicken Krystallbrei verwandelt erscheint. Nach kurzem Stehen drückte ich den Krystallbrei auf einen Thonteller, und befreite ihn

1) Von Kahlbaum bezogen.

durch öfteres Wechseln des letzteren möglichst rasch von der Feuchtigkeit, da die Krystalle im feuchten Zustande sich als sehr zersetzlich erweisen, wobei dann eine sehr unangenehme Verharzung der Masse einzutreten pflegt. Eine mikroskopische Untersuchung der Krystalle ergab, dass dieselben nicht einheitlich waren.

Kochte ich nun das Reaktionsprodukt mit Benzol oder Chloroform aus, so ging ein Teil mit gelber Farbe in Lösung, während ein weisses leichtes Krystallpulver zurückblieb, das sich als in Wasser leicht löslich erwies und aus salzsaurem Aminothiophenol bestand.

Die Menge dieses weissen, wasserlöslichen Pulvers betrug ca. 2 Gramm. — Die gelbe Lösung versetzte ich mit einer genügenden Menge von Ligroin, worauf sich beim Einstellen des Gefässes in eine Kältemischung ein gelbes Krystallmehl abschied.

Nach wiederholtem Umkrystallisieren wurde der Schmp. bei 145° gefunden. Die ausgeführte Analyse ergab folgende Werte:

0.1224 gr Substanz lieferte 0.2746 gr CO_2 und 0.0677 gr H_2O
0.1315 gr Substanz lieferte 0.2963 gr CO_2 und 0.0718 gr. H_2O
0.1174 gr Substanz lieferte bei 22° u. 734 mm 6.4 ccm Stickgas
0.1579 gr Substanz lieferte bei 22° u. 735 mm 8.8 ccm Stickgas
0.1979 gr Substanz lieferte bei 24° u. 734 mm 11.4 ccm Stickgas
0.2399 gr Substanz lieferte 0.2391 gr. $BaSO_4$.

Für die Formel $C_{12}H_{13}NO_2S$:

ber.	gef.
6.13	61.1; 61.45 % C
5.5	6.1; 6,06 % H
6.0	6.0; 6.1: 6.2 % N
13.6	13.7 % S

Die Krystalle sind in gänzlich trockenem Zustande ziemlich beständig, feucht hingegen sind dieselben äusserst zersetzlich;

auch die Lösung, sei es in Chloroform oder Benzol, zersetzt sich sehr leicht und wollte ich etwa nach dem Umkrystallisieren aus dem Filtrat durch Einengen desselben eine zweite Krystallisation gewinnen, so krystallisierten nicht wieder die gelben Nadeln aus, sondern es krystallisierten ganz allmählich schmutzig weisse Krystalle aus, deren Menge jedoch nur gering war und deren Schmp. wenig scharf zwischen 155° und 160° lag.

An der grossen Zersetzlichkeit des gelösten Körpers scheiterte auch eine Molekulargewichtsbestimmung, die ich in benzolischer Lösung durch die Gefrierpunktsmethode auszuführen versuchte.

Die Krystalle lösen sich weder in Natriumcarbonatlösung, noch bei kurzem Kochen in stark verdünnter Natronlauge; in alkoholischer Kalilauge lösen sie sich dagegen leicht auf; die Lösung färbt sich dabei anfangs rot. Salzsäure löst den Körper ebenfalls leicht auf; bei höherer Temperatur unter vollständiger Zersetzung, wie aus einem Versuch hervorgeht, bei dem ich das Erhitzen im Einschmelzrohr vornahm. Nach zweistündigem Erhitzen auf 125° zeigte das Rohr beim Öffnen starken Druck und enthielt eine tief rotbraun gefärbte, anscheinend zersetzte Flüssigkeit, die beim Eindampfen auf dem Wasserbad eine braun schwarze, harzige Masse zurück liess. Der Druck im Einschmelzrohr dürfte wohl auf abgespaltene Kohlensäure zurückzuführen sein. — Die salzsaure Lösung giebt mit salpetrigsaurem Natron Phenylendiazosulfid neben einer kuppelfähigen Diazoverbindung.

Kaliumhydroxyd sprengt ebenfalls den Ring und giebt ein sehr interessantes Kondensationsprodukt des Acetessigesterspaltungsstückes, auf das später zurückzukommen ist.

Ebenfalls sehr interessant ist die Einwirkung von Phenylhydrazin. Ich erhitzte ein Gramm des tertiären β-Methylbenzoparathiazin-α-carbonsaureäthylesters mit überschüssigem Phenylhydrazin ca. 12 Stunden lang auf dem Wasserbad,

nachdem ich zunächst durch etwas stärkeres Erhitzen über freier Flamme die Lösung der Substanz im Phenylhydrazin bewirkt hatte; auf letztere Weise löste sich die Substanz sehr rasch im Phylhydrazin, während auf dem Wasserbad trotz mehrstündigen Erhitzens eine Lösung nicht erzielt wurde. Die einmal erzielte Lösung bleibt dann beim weiteren Erhitzen auf dem Wasserbad jedoch vollkommen klar.

Nach zwölfstündigem Erhitzen setzte ich sodann ca. 20%ige Essigsäure im Überschuss zu, worauf sich die Flüssigkeit durch einen ziemlich reichlichen Niederschlag von rötlichen Krystallen trübte. Die letzteren krystallisierte ich nach dem Absaugen und völligem Trocknen aus Ligroin um.

Die aus dem Ligroin abgeschiedenen Krystalle liessen erkennen, dass sie nicht einheitlich zusammengesetzt waren.

Ich brachte die Krystalle deshalb durch Erwärmen der Flüssigkeit wieder in Lösung und setzte der heissen Lösung wenige Tropfen alkoholischer Salzsäure zu.

Es schieden sich jetzt alsbald weissliche Krystalle aus der heissen Lösung aus, die ich sofort an der Luftpumpe absaugte worauf die abfiltrierte Lösung beim Erkalten rote, nadelförmige sehr wohl ausgebildete Krystalle fallen liess.

Behandlung der weissen Krystalle:

Dieselben wurden in 96prozentigem Alkohol heiss gelöst, und der Lösung wieder einige Tropfen alkoholischer Salzsäure zugefügt. Beim Erkalten krystallisierte dann ein salzsaures Salz in feinen weissen Krystallen aus.

Dasselbe wurde wiederum in 96prozentigem Alkohol gelöst, wenig Natriumcarbonatlösung bis zur schwach alkalischen Reaktion zugesetzt und dann Wasser bis zur beginnenden Trübung zugegeben, um die in kaltem Wasser schwer lösliche Base abzuscheiden.

Beim Erkalten krystallisierte dieselbe langsam aus; die erhaltenen Krystalle wurden abgesaugt, getrocknet und aus Ligroin umkrystallisiert.

Ich erhielt jetzt gelb gefärbte, bereits gut bekannte Krystallblättchen; es war Disulfid, das durch seinen Schmp. 94° als solches identifiziert wurde. —

Behandlung der roten Krystalle:

Nach dem Absaugen und Trocknen löste ich dieselben in heissem Ligroin und krystallisierte dieselben wiederholt aus diesem Lösungsmittel um. Auffallend ist, dass bei wiederholtem Lösen viel längeres Kochen nötig ist, so dass man die Lösung zweckmässig am Rückflusskühler vornimmt.

Nach wiederholtem Umkrystallisieren erhielt ich schöne rote, wohl ausgebildete Nadeln, deren Schmp. ich bei 157° fand.

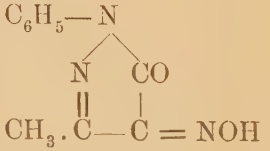
Eine ausgeführte Analyse ergab folgende Werte:

0.0928 gr. Substanz lieferte bei 20° und 738 mm. 17,0 ccm. Stickgas.

Für die Formel $C_{10}H_9N_3O_2$:

ber.	gef.
20.7	20.2 % N.

Ich hatte das erwartete Hydrazon demnach nicht erhalten, sehr interessanter Weise hatte vielmehr eine Spaltung des β-Methylbenzoparathiazin-α-carbonsaureäthylesters stattgefunden und es hatte sich (1)-Phenyl(3)methyl(4)-isonitroso(5)-pyrazolon gebildet, ein Körper den Schönbrodt[1]) aus Chloracetessigester und Phenylhydrazin erhalten hat und den Knorr zuerst durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenylmethylpyrazolon darstellte, und dem nach letzterem folgende Konstitution zukommt.



Zu weiterer Identifikation führte ich das Phenylmethyl-

1) Ann. 253. 186.

nitrosopyrazolon in die sehr charakteristische, prächtig gefärbte Rubazonsäure über, indem ich das Phenylmethylnitrosopyrazolon in Eisessig löste, und die gut abgekühlte Lösung in der Kälte mittels Zinkstaub reduzierte.

Nach der Reduktion, die sich durch Entfärbung der Flüssigkeit zu erkennen giebt, setzte ich letzterer nach der Filtration einige Tropfen Eisenchloridlösung zu, worauf die Rubazonsäure in Form roter Flocken ausfiel, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig den Schmp. 180° ergaben. —

Die so dargestellte Rubazonsäure stellt rote Nadeln dar, die sich in Natronlauge sowie in Ammoniak mit violetter Farbe lösen; beim Kochen geht die Farbe jedoch in Gelb über.

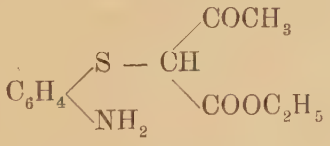
Beim Behandeln der durch Zinkstaub reduzierten Lösung des Nitrosopyrazolon mit einer Lösung von Benzaldehyd in Eisessig tritt Rotfärbung ein, und auf Zusatz von Wasser scheidet sich aus der Flüssigkeit ein bald erstarrendes Öl ab. Beim Lösen des letzteren in Chloroform, und versetzen der erhaltenen Lösung mit einer hinreichenden Menge Ligroin, scheiden sich schöne fleischrote Blättchen ab vom Schmp. 185°.

Diese Blättchen stellen offenbar die ebenfalls von Schönbrodt dargestellte Benzylidenverbindung des Phenylmethylamidopyrazolons dar.

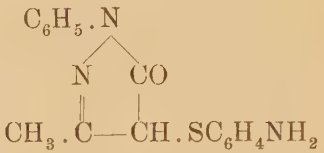
Die Art der Einwirkung des Phenylhydrazin auf den abgespaltenen Ester dürfte eine recht komplizierte sein.

Wahrscheinlich geht dieselbe in der Weise vor sich, dass drei Moleküle Phenylhydrazin auf ein Molekül Chloracetessigester einwirken. In Analogie mit der Schönbrodt'schen Auffassung kann man sich dies in folgender Weise vorstellen.

Der Ring des β-Methylbenzoparathiazin-α-carbonsaureäthylesters wird zunächst aufgespalten unter Bildung von:

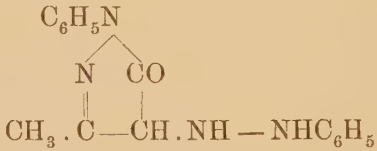


Dieses Acetessigesterderivat wird sodann vom Phenylhydrazin in das entsprechende Pyrazolon:

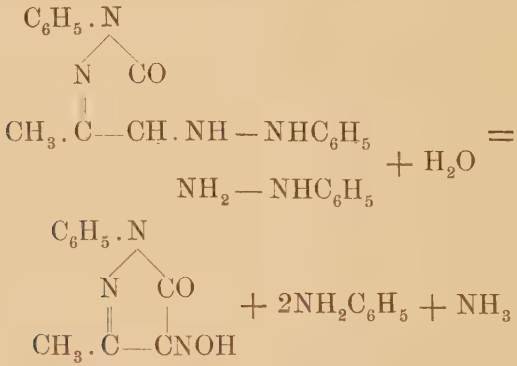


übergeführt.

Das überschüssige Hydrazin wirkt nun in der Weise, dass Aminothiophenol zurückgebildet wird und das Hydrazinoderivat des Phenylmethylpyrazolon entsteht:



Für den Übergang dieses Körpers in das Nitrosopyrazolon kann man die von Schönbrodt angenommenen Gleichungen acceptieren.



Merkwürdig ist immerhin auch in diesem Falle die Bildung einer Nitrosogruppe durch die Selbstoxydation des Phenylhydrazin.

Noch interessanter als die Spaltung mit Phenylhydrazin verliefen die Versuche, den Methylbenzoparathiazin-α-carbonsäureäthylester zur Säure zu verseifen.

Da Säuren den ersteren nur unter Zersetzung lösen, wie aus dem Verhalten der Lösung gegen Natriumnitrit hervorgeht (s. o.), so versuchte ich, durch Kochen mit concentrierten Alkalilaugen zum Ziele zu kommen.

Verdünnte Lösungen wirken nicht auf die Substanz ein; auch gegen fünfzigprozentige Kalilauge ist der Ester noch recht beständig. Kocht man jedoch einige Minuten lang heftig, so verschwinden die gelben Krystalle fast plötzlich und an ihre Stelle tritt sogleich eine farblose, krystallinische Ausscheidung. —

Zur Darstellung grösserer Mengen dieser neuen Verbindung erwies es sich zweckmässig, je 0,2 Gramm des Esters mit ca. 5 ccm concentrierter Kalilauge zu kochen und nach erfolgter Reaktion für rasche Abkühlung Sorge zu tragen.

Der aus mehreren Portionen erhaltene und über Tuch an der Luftpumpe abgesaugte, darauf auf Thon getrocknete Niederschlag löste sich in reinem Wasser spielend leicht auf und wurde durch Zusatz festen Kalis wieder grösstenteils niedergeschlagen.

Die von dem Krystallbrei an der Luftpumpe abgesaugte alkalische Lösung liess beim vorsichtigen Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit Salzsäure weisse Krystalle ausfallen, die jedenfalls eine freie Säure darstellten.

Um den abgesaugten Niederschlag gleichfalls zu zersetzen löste ich denselben in Wasser und versetzte die filtrierte Lösung des Kaliumsalzes, denn um ein solches handelte es sich offenbar, vorsichtig mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion. Die Abscheidung der Säure begann sofort, wurde aber erst nach einigen Stunden vollständig.

Nach dem Trocknen wurde die gesamte Menge der erhaltenen Krystalle mit heissem Ligroin aufgenommen und aus diesem Solvens wiederholt umkrystallisiert.

Ich erhielt so feine, glasglänzende, ganz farblose Nadeln vom Schmp. 159°.

Die qualitative Prüfung ergab sowohl die Abwesenheit von Schwefel wie von Stickstoff.

Die quantitative Analyse lieferte folgende Zahlen:

0.1214 gr Substanz lieferte 0.2518 gr CO_2 und 0.0550 gr H_2O

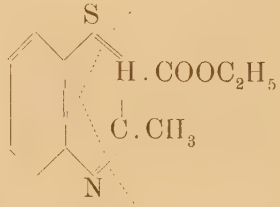
Für die Formel C_2H_2O:

ber.	gef.
57.1	56.6% C
4.8	5.0% H

Ist die einmalige[1]) Analyse richtig, so liegt ein Condensationsprodukt des Acetessigesters vor.

Obwohl der Schmelzpunkt ca. 4° höher gefunden wurde, als die Litteratur angiebt, ist doch die Annahme nicht ungerechtfertigt, dass die erhaltene Säure mit Isodehydracetsäure identisch ist. Letztere hat bekanntlich die Zusammensetzung $C_8H_8O_4$ und entsteht durch Einwirkung von concentrierter Schwefelsäure auf Acetessigester und ebenso aus Natriumacetester und β-Chlorisocrotonsäureester.

Jedenfalls ist auch beim Kochen mit Kalilauge eine durchgreifende Spaltung des Moleküls im Sinne der punktierten Linien eingetreten:



Vierter Abschnitt.

Einwirkung von α-bromierten Säurebromiden auf Aminothiophenol.

Mischt man die bromierten Säurebromide direkt mit dem Aminothiophenol, so findet ähnlich wie beim Mischen von

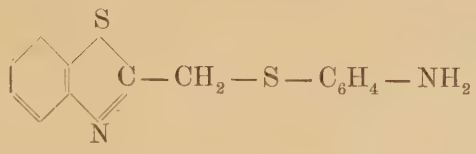
1) Eine Wiederholung musste aus Zeitmangel unterlassen werden.

α-bromierten Säuren mit Aminothiophenol eine sehr heftige Reaktion statt. Es ist hier deshalb durchaus notwendig, mit gehörig verdünnten Lösungen zu arbeiten, und es wurde als zweckentsprechendes Verdünnungsmittel stets absoluter Äther in Anwendung gebracht.

Es zeigte sich, dass nur das niedrigste α-bromierte Säurebromid im Stande ist, mit dem Aminothiophenol eine beständige Verbindung einzugehen.

Ein Teil des Aminothiophenols geht infolge der Bildung von bromwasserstoffsaurem Salz bei der Reaktion stets verloren.

o-Aminophenylthiomethylbenzothiazol $C_{14}H_{12}N_2S_2$



Zur Darstellung dieser Verbindung brachte ich fünf Gramm Aminothiophenol, gelöst in dem zehnfachen Volum absolutem Äther mit einer stark verdünnten absolut ätherischen Lösung von 8 Gramm Bromacetylbromid, $CH_2Br\text{-}COBr$ zusammen, indem ich gleichzeitig für gute Kühlung durch Einstellen des Gefässes in Eis Sorge trug.

Hierbei scheiden sich augenblicklich weisse Flocken in grosser Menge ab, die sich gern zu einer festen Masse zusammenzuballen pflegen.

Nach Ablauf einer Stunde ist die Abscheidung als beendet anzusehen. Der erhaltene Niederschlag stellt das Bromhydrat einer Base vor; er wurde an der Saugpumpe abfiltriert, mit wenig Äther nachgewaschen und ohne Verzug umkrystallisiert, indem ich denselben in absolutem Alkohol löste und die heisse Lösung mit Benzol fällte.

Der Niederschlag gebraucht meist längere Zeit, um sich abzuscheiden und setzt sich fest an die Wände des Gefässes an.

Ich goss die Flüssigkeit einfach ab, und löste wiederum in siedendem Alkohol, wozu jedoch jetzt mehr Alkohol wie vorher, sowie auch längeres Kochen am Rückflusskühler notwendig war.

Die so erhaltene heisse Lösung stellte ich 48 Stunden zur Krystallisation bei Seite.

Die ausgeschiedenen Krystalle zeigten den konstanten Schmp. 197° und stellten das Bromhydrat einer schwachen Base vor.

Eine ausgeführte Analyse ergab folgendes:

0.1486 gr. Substanz lieferte bei 21° und 724 mm Druck 10.2 ccm Stickgas.

Für die Formel $C_{14}H_{13}N_2S_2Br$

ber.	gef.
7.9	7.5% N.

Zur Abscheidung der Base wurde das Bromhydrat in siedendem Alkohol gelöst, und die warme Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, worauf sich rasch gut ausgebildete nadelförmige Krystalle ausschieden.

Es hatte sich nach verschiedenen Versuchen herausgestellt, dass das als Rohprodukt erhaltene Bromhydrat zuerst wiederholt umkrystallisiert werden musste, ehe man durch Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Lösung die freie Base abscheiden konnte, da andernfalls die Base sich ölig aus der wässrigen Flüssigkeit abschied.

Die nach mehrstündigem Stehen abfiltrierten Krystalle wurden bei Lufttemperatur getrocknet.

Nach dem Trocknen krystallisierte ich dieselben alsdann aus siedendem Ligroin, in welchem sie im Verhältnis 1 : 30 löslich sind, um, worauf die Krystalle beim Erkalten sich quantitativ in prachtvollen, langen weissen Nadeln wieder abschieden.

Die Ausbeute betrug ca. 1.5 Gramm.

Die verhältnismässig geringe Ausbeute erklärt sich aus dem Umstande, dass sich bei der Reaktion teilweise brom-

wasserstoffsaures Aminothiophenol bildet, das bei der weiteren Verarbeitung verloren geht.

Der Schmp. der Base liegt bei 88—89°.

Analyse der Base:

0.1222 gr Substanz lieferte 0.2768 gr CO_2 und 0.0510 gr H_2O

0.1357 gr Substanz lieferte bei 13° und 739 mm Druck 12.0 ccm Stickgas.

0.1212 gr Substanz lieferte bei 19° und 725 mm Druck 11.4 ccm Stickgas.

Für die Formel $C_{14}H_{12}N_2S_2$

ber.	gef.
61.8	61.8 % C
4.4	4.6 % H
10.3	10.3; 10.2 % N

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunkt-Erhöhungsmethode lieferte folgende Werte:

0.4556 gr Substanz in 15 gr Äther steigerte den Siedepunkt von 0.42° bis zu 0.66°; Erhöhung = 0.24.

Für die Formel $C_{14}H_{12}N_2S_2$:

ber.	gef. Mol.-Gew.
241	244

Demnach kommt der Base wohl die oben genannte Formel zu.

Aminophenylthiomethylbenzothiazol lösst sich leicht in Salzsäure auf, und lässt beim Versetzen dieser Lösung mit salpetrigsaurem Natron citronengelbe Schüppchen fallen, die weder mit alkalischer β-Naphthollösung reagieren, noch Liebermann'sche Reaktion zeigen.

Diese Krystalle sind die Diazoamidoverbindung, welche sich auch in ziemlich konzentrierter Salzsäure bildet.

In viel überschüssiger rauchender Salzsäure entsteht hingegen unter Abscheidung von Kochsalz eine gelbe Lösung, die mit alkalischer β-Naphthollösung unter Bildung eines

orange Farbstoffs kuppelt und also die Diazoverbindung obiger Base enthält. In Kalilauge ist Aminophenylthiomethylbenzothiazol nicht löslich.

Eine Oxydation des Aminophenylthiomethylbenzothiazols wurde mit $^2/_{10}$ n-Permanganatlösung vorgenommen und zwar wurden drei Atome Sauerstoff angewendet.

Die verdünnte schwefelsaure Lösung wurde mit der Permanganatlösung unter Umschütteln versetzt und schliesslich bis zum Verschwinden der Färbung auf dem Wasserbad erwärmt.

Die Flüssigkeit ist von bräunlichen Flocken erfüllt; ich fügte alsbald Natronlauge im Überschuss zu, worauf sofort ein intensiver Chinolingeruch auftrat.

Mit Äther konnte (aus 0,7 gr ursprünglicher Substanz ca. 0.07 Gramm eines basischen Öles ausgezogen werden, das in Salzsäure gelöst und mit Platinchloridlösung versetzt, 0,1 Gramm eines gelben, in Nädelchen krystallisierenden Platinsalzes ergab.

Eine ausgeführte Platin-Bestimmung ergab für die Formel $(C_7H_6NSCl)_2PtCl_4$:

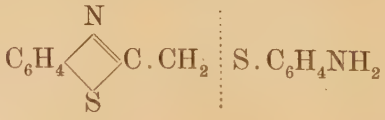
ber.	gef.
28.6	27.8% Pt.

Es liegt also vermutlich Methenylaminothiophenol vor.

Die Differenz bei der Analyse dürfte wohl daher rühren, dass die Substanz nicht weiter gereinigt werden konnte, und überdies die Analyse mit geringer Substanzmenge vorgenommen werden musste.

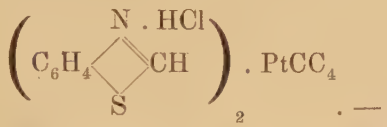
Der Vorgang ist folgendermassen zu erklären.

Durch die Oxydation mit Kaliumpermanganat tritt zunächst Spaltung ein, wobei Disulfid abgespalten wird.



Bei der fortschreitenden Oxydation wird die CH_2-Gruppe zu Carboxyl oxydiert, wobei Kohlensäure abgespalten wird.

Das erhaltene Produkt ist Methenylaminothiophenol, das bekanntlich auch aus Ameisensäure und Aminothiophenol entsteht, und welches das gut krystallisierende Platindoppelsalz beistehender Zusammensetzung liefert:



Es wurde endlich versucht, aus Brompropionylbromid und Brombutyrylbromid die homologen nächsthöheren Glieder dieser Reihe darzustellen. Die Versuchsanordnung war der oben geschilderten völlig analog. Es fielen auch hier weisse, sich zusammenballende Flocken aus; dieselben bestanden jedoch lediglich aus Aminothiophenol-bromhydrat, das durch spontane Oxydation alsbald in Disulfid überging und als solches isoliert wurde.

Es wurden in beiden Fällen nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin gelbe glänzende Blättchen vom Schmp. 94° erhalten, deren Analyse das Vorliegen von Aminophenyldisulfid bestätigte.

Das aus Brompropionylbromid erhaltene Produkt lieferte folgende Werte:

0.1646 gr Substanz lieferte bei 22.5° und 738 mm 16,9 ccm Stickgas.

Für die Formel $C_6H_4NH_2S$:

ber.	gef.
11.3	11.3% N.

Das aus Brombutyrylbromid erhaltene Produkt ergab folgendes:

0.1101 gr Substanz lieferte bei 21° und 732 mm. 11.5 ccm Stickgas.

Für die Formel $C_6H_4NH_2S$:

ber.	gef.
11.3	11.4% N.

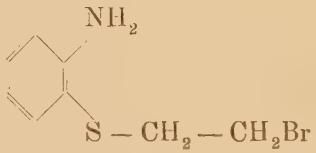
Anhang.

Versuche zur Darstellung des Benzoparathiazins.

a) Einwirkung von Äthylenbromid auf Aminothiophenol.

Wie bereits Eingangs dieser Arbeit erwähnt wurde, sind die Versuche, die angestellt wurden, um durch Einwirkung von Äthylenbromid auf Aminothiophenol zum Dihydrobenzoparathiazin zu gelangen, um dann womöglich aus dem Letzteren das Benzoparathiazin selbst darzustellen, von positivem Erfolge nicht begleitet gewesen. —

Es musste vor allem der Körper:



darzustellen versucht werden.

Dies scheiterte indess an der grossen Reaktionsfähigkeit der Sulfhydrylgruppe des Aminothiophenol den halogenhaltigen Kohlenwasserstoffen der Fettreihe gegenüber, da anscheinend zwei Moleküle Aminothiophenol mit einem Molekül Äthylenbromid in Reaktion treten, wobei komplizierte und nicht einheitlich zusammengesetzte Produkte entstehen. —

Zur Ausführung der Versuche erhitzte ich jedesmal fünf Gramm Aminothiophenol mit der zehnfachen Menge Äthylen-

bromid und dem gleichen Volum wässriger Bromwasserstoffsäure im Einschmelzrohr ca. vier Stunden lang auf 150°.

Es erwies sich hierbei, dass bei Anwendung von zehnprozentiger Bromwasserstoffsäure dieselbe Wirkung erzielt wurde, als bei Anwendung von fünfzigprozentiger Säure.

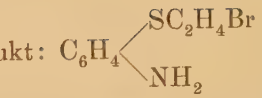
Nach dem Erhitzen wurde der Inhalt des Einschmelzrohres im Scheidetrichter zunächst vom überschüssigen Äthylenbromid getrennt, sodann die Bromwasserstoffsäure bei Wasserbadtemperatur durch Erhitzen im Vakuum entfernt; wurde so lange erwärmt, bis die Bromwasserstoffsäure vollständig verschwunden war, so hinterblieb eine mehr oder minder klare, braune ölige Flüssigkeit, deren Siedpunkt sehr hoch lag.

Es wurde bei 60 mm Druck aus dieser Flüssigkeit bei 200° bis 230° ein hellgelbes Öl in kleiner Menge fraktioniert, das nach einer ausgeführten Analyse 2.1 % Brom enthielt, während bei höher gesteigerter Temperatur, zwischen 230° bis 300° ein offenbar stark zersetztes, pilzartig riechendes Öl aufgefangen wurde. —

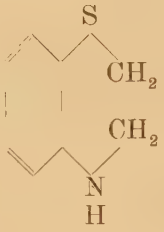
Ein ähnliches Resultat erhielt ich, wenn ich nach Verjagen des grössten Teils der Bromwasserstoffsäure mit Natronlauge übersättigte und die Flüssigkeit sodann ausätherte; es blieb nach dem Verjagen des Äthers ein Öl zurück, das nach einer ausgeführten Analyse 1.3 % Brom enthielt. —

Ebensowenig Erfolg hatte ich bei dem Versuch, das erhaltene Öl mit dem fünffachen Volum konzentrierter Salzsäure mehrere Stunden lang auf etwa 160° zu erhitzen, in der Hoffnung, dass die Umlagerung mit Chlorwasserstoffsäure vielleicht glatter vor sich gehen werde.

Die mit Natronlauge übersättigte Flüssigkeit lieferte hierbei nach dem Ausäthern und Verjagen des Äthers bei der Destillation im Vakuum bei 40 mm Druck zwischen 140° und 145° ein schwach gelb gefärbtes Öl, dessen Chlorgehalt nach einer ausgeführten Analyse 0.65 % betrug.

Es war also das gesuchte Produkt: 

nicht zu fassen. Aber es konnte wohl sein, dass dieser Körper besonders leicht Bromwasserstoff abspalten würde, um in Dihydrobenzoparathiazin:



überzugehen.

Es wurde deshalb das wie oben gewonnene Öl, ohne es vorher zu destillieren, zwei Stunden lang über freier Flamme am Rückflusskühler mit überschüssiger Natronlauge gekocht, das Öl wieder ausgeäthert und der Äther verjagt. Eine qualitative Prüfung des Öles auf Halogen nach Beilstein'scher Methode ergab die Abwesenheit des Letzteren.

Um das voraussichtlich feste Nitrosamin des Dihydrobenzoparathiazin zu gewinnen, trug ich nun in die konzentrierte salzsaure Lösung des halogenfreien Öles unter guter Kühlung Nitrit ein. Das Reaktionsprodukt ätherte ich sogleich aus, und erhielt nach dem Verjagen des Äther ein dunkelbraunes Öl, aus dem sich nach mehrtägigem Stehen im Vakuumexsikkator und Eisschrank Krystalle in sehr geringer Menge abschieden. Ich saugte dieselben auf Thon ab, und krystallisierte sie durch Auflösen in Benzol und Fällen der Lösung mit Ligroin um.

Die so erhaltenen Krystalle bildeten weisse Nadeln und zeigten nach zweimaligem Umkrystallisieren den Schmp. 124°.

Die Liebermann'sche Reaktion gab die solchergestalt gewonnene Substanz nicht und wurde deshalb nicht weiter untersucht. —

b) Einwirkung von Äthylenchlorhydrin auf Aminothiophenol.

Mischt man Äthylenchlorhydrin mit Aminothiophenol, so ist eine Einwirkung der beiden Substanzen auf einander nicht zu bemerken. —

Ich erhitzte deshalb molekulare Mengen im Einschmelzrohre sechs Stunden lang auf 150°. Nach dem Erkalten bestand der Inhalt des Rohres aus einem sehr zähen Sirup von gelbbrauner Farbe; ich fügte demselben direkt nach dem Öffnen des Rohres etwa das sechsfache Volum koncentrierter Salzsäure zu und erhitzte nochmals acht Stunden lang auf 150°.

Nach dem Erkalten erwiesen sich die Einschmelzröhren mit einer gelblichen Flüssigkeit erfüllt, welche beim Schütteln der Röhren fast vollständig zu einer grünlich-grauen Krystallkruste erstarrte.

Beim Öffnen zeigten die Einschmelzröhren starken Druck wobei ihnen ein mit bläulicher Flamme verbrennendes Gas entströmte, das sich durch seinen Geruch als Schwefelwasserstoff zu erkennen gab.

Es war also offenbar teilweise Zersetzung eingetreten.

Den Inhalt der Röhren brachte ich in einen Fraktionskolben und destillierte die überschüssige Säure bei Wasserbadtemperatur im Vakuum ab.

Als Rückstand blieb eine weisslich-graue Krystallkruste.

Durch Schütteln mit fünfzehnprozentiger Natronlauge brachte ich diese in Lösung und erhitzte letztere zwei Stunden lang am Rückflusskühler zum Sieden; dann ätherte ich die Flüssigkeit aus, trocknete und verjagte den Äther.

Es hinterblieb jetzt in geringer Menge ein braunes, zähflüssiges Öl, das frei von Halogen war, aber keine Krystalle ausschied. —

Wurde das Äthylenchlorhydrin mit dem Aminothiophenol

unter gleichzeitigem Zusatz von sechsfachem Volum konzentrierter Salzsäure im Einschmelzrohr, wie vorher beschrieben, acht Stunden lang erhitzt, so erstarrte der Inhalt des Rohres beim Schütteln desselben nicht, es zeigten sich vielmehr nur ganz geringe Spuren grünlich-grau gefärbter, anscheinend krystallinischer Ausscheidungen.

Wurde die überschüssige Säure im Vakuum bei Wasserbadtemperatur abdestilliert, so blieb ein braunes, nicht erstarrendes Öl in geringer Menge zurück, das Spuren von Halogen enthielt.

Wurde das Öl mit fünfzehnprozentiger Natronlauge gekocht, und zwar wie oben beschrieben, durch Erhitzen über freier Flamme, so blieb nach dem Ausäthern und Verdampfen des Äthers ein braunes Öl zurück, das sich als halogenfrei erwies.

Da die so erhaltenen halogenfreien Öle, deren Ausbeute nur sehr gering war, weder im Vakuum noch Eisschrank Krystalle abschieden, so versuchte ich durch Einwirkung von salpetriger Säure krystallisationsfähige Produkte aus ihnen abzuscheiden.

Zu diesem Zwecke wurden die erhaltenen Öle, jedes für sich, mit Salzsäure versetzt, durch Zufügen von Eisstücken auf 0^0 abgekühlt, und dann tropfenweise so lange mit einer Lösung von Natriumnitrit versetzt, als der Geruch nach salpetriger Säure noch wieder verschwand. Dann wurde die schwarzbraune, harzige Flüssigkeit mit Äther häufig ausgeschüttelt und letzterer verdampft.

Die nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibenden Produkte waren sehr verschieden. In den meisten Fällen erhielt ich schwer flüssige Öle, während in einem Falle nach dem Verdunsten des Äthers ein braungelbes Krystallpulver zurückblieb, das sich aber bei dem Versuch, es aus Benzol resp. Ligroin umzukrystallisieren, zersetzte.

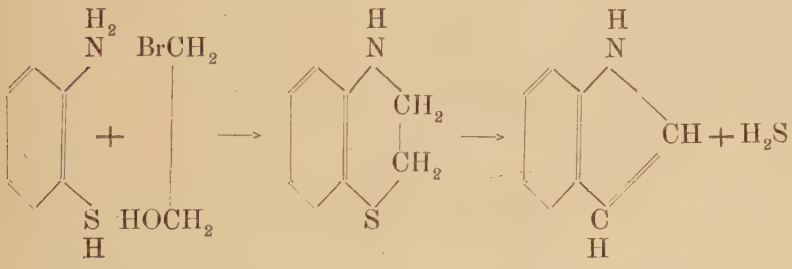
Die Öle schieden bei längerem Stehen im Vakuumexsik-

kator im Eisschrank meist geringe Mengen von Krystallen aus, und in einem Falle gelang es mir, so viel von denselben zu erhalten, dass ich dieselben umkrystallisieren konnte.

Die Krystalle waren schwach gelb gefärbt und schmolzen bei 175°.

Sie zeigten undeutlich die Liebermann'sche Reaktion; ihre Menge war jedoch zu gering, um eine Analyse ausführen zu können. —

Da es mir aufgefallen war, dass die Einschmelzrohre, in denen das Aminothiophenol mit Äthylenchlorhydrin und Salzsäure erhitzt wurde, beim Öffnen starken Druck zeigten, und Geruch von Schwefelwasserstoff abgaben, so kam ich zu der Vermutung, dass vielleicht eine andere Umsetzung stattgefunden habe unter Bildung von Indol, wie dies folgende Formel veranschaulicht.



Thatsächlich verlieh auch eine dem Einschmelzrohr entnommene Probe der salzsauren Flüssigkeit, einem eingetauchten Fichtenspahn die bekannte, charakteristische rote Färbung.

Die Versuche, Indol oder ein anderes schwefelfreies Produkt aus dem Rohrinhalt abzuscheiden, waren jedoch nicht von Erfolg begleitet. —

Inhalt.

	Seite
Theoretischer Teil	7—17
Darstellung des Ausgangsmaterials (Aminothiophenol)	17—20
Allgemeines über die Einwirkung α-bromierter Säuren auf Aminothiophenol	20—21
Ketodihydrobenzoparathiazin	21—29
α-Methylketodihydrobenzoparathiazin	29—30
α-Äthylketodihydrobenzoparathiazin	30—32
α-Phenylketodihydrobenzoparathiazin	32—34
Allgemeines über die Einwirkung von α-bromierten Ketonen auf Aminothiophenol	35
Tertiäres β-Phenylbenzoparathiazin	35
Tertiäres αβ-Diphenylbenzoparathiazin	38—40
Tertiärer β-Methylbenzoparathiazin-α-carbonsäureäthylester	40—48
o-Aminophenylthiomethylbenzothiazol	48—54
Versuche zur Darstellung des Benzoparathiazins	54—59